

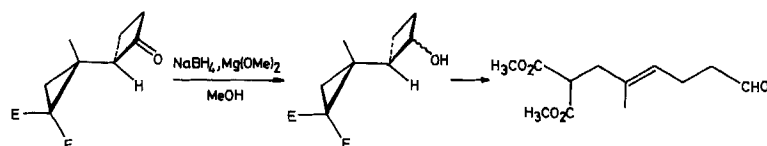
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

91/ 11
1979

Inhalt - Aufsätze

Als Kleinring mit „Doppelbindungscharakter“ kommt dem Anfangsglied der Cycloalkanreihe eine Ausnahmestellung zu. In den letzten Jahren wurden die besonderen Eigenschaften der Cyclopropane rasch zunehmend auch zur Entwicklung neuer Synthone genutzt ($E = \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

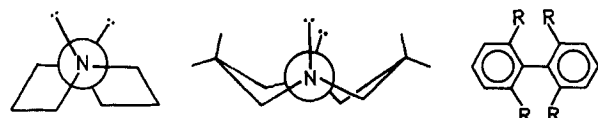


A. de Meijere

Angew. Chem. 91, **867**...884 (1979)

Bindungseigenschaften des Cyclopropanes
und chemische Konsequenzen

Die Untersuchung eines Moleküls bleibt in den meisten Fällen unvollständig, wenn die Konformation nicht berücksichtigt wird. Die Konformationsanalyse ist komplementär zu den konventionellen Methoden durch PE-Spektroskopie möglich, wenn die Orbitalwechselwirkungen vom Diederwinkel abhängen. Prominente Beispiele sind Hydrazine und Biphenyle.

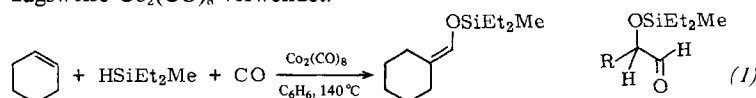


M. Klessinger und P. Rademacher

Angew. Chem. 91, **885**...896 (1979)

Konformationsanalyse durch Photoelektronen-Spektroskopie

„Oxosynthese mit Hydrosilan statt H_2 “ oder ähnlich könnte man die neuartigen Umsetzungen mit dem Reagens $\text{R}_3\text{SiH}/\text{CO}$ nennen. Es funktionalisiert Olefine, öffnet cyclische Ether, schiebt sich in Aldehyde RCHO [zu (1)] ein und ermöglicht weitere vielversprechende Reaktionen. Als Katalysator wird vorzugsweise $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ verwendet.



S. Murai und N. Sonoda

Angew. Chem. 91, **896**...905 (1979)

Katalytische Reaktionen mit Hydrosilan
und Kohlenmonoxid [Neue synthetische
Methoden (30)]

Beim Transport der Peptidhormone Oxytocin und Vasopressin vom Hypothalamus zum Hypophysen-Hinterlappen wirken die Neurophysine mit, das sind Proteine aus ca. 95 Aminosäureresten. Der Biosynthese und Umwandlung sekretorischer Proteine (Pro- und Präpro-proteine) kommt die aktuelle Forschung mühsam auf die Spur.

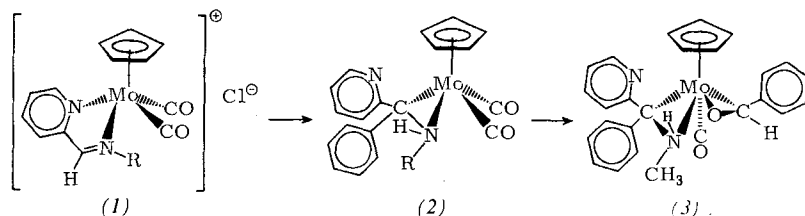
R. Acher

Angew. Chem. 91, **905**...919 (1979)

Neurophysine – molekulare und zelluläre
Aspekte

Inhalt - Zuschriften

Molybdän als Spiroatom ist im Komplex (3) enthalten, der sich aus (1), $R = CH_3$, und $PhMgBr$ im Molverhältnis 1:2 bildet. Dabei wird eine der beiden CO-Gruppen in C,O-koordinierten Benzaldehyd umgewandelt. Die Ringverengung (1)→(2) ist bekannt.

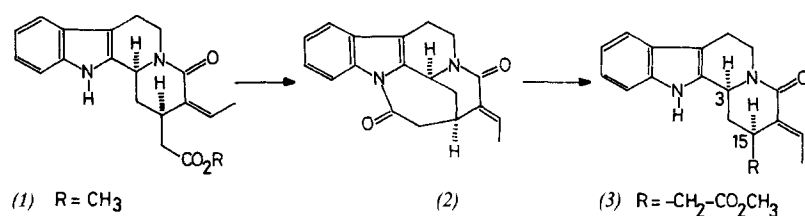


H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal und M. Creswick

Angew. Chem. 91, **920**...921 (1979)

Synthese und Röntgen-Strukturanalyse eines Mo-Komplexes mit η^2 -koordiniertem Benzaldehyd; Umwandlung eines CO-Liganden durch doppelte α -Addition

Stereokonvergenz wird bei ökonomischen Naturstoffsynthesen angestrebt. Statt die Geissoschizin-Zwischenstufe (3) mühsam vom Nebenprodukt (1) zu trennen, das aufgrund der sterischen Wechselwirkung von R und CH_3 entsteht, wird das Gemisch verseift und mit Trifluoressigsäureanhydrid zum einheitlichen Dilactam (2) cyclisiert. Regioselektive Ringöffnung führt nur zu (3).

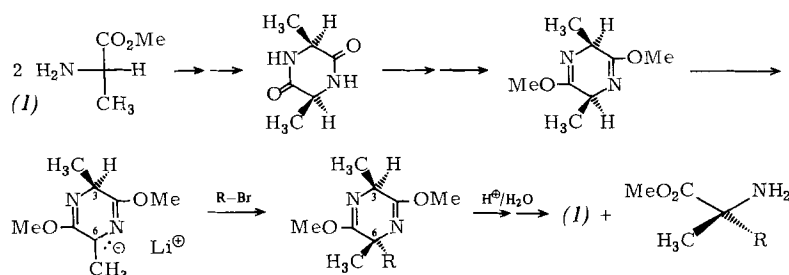


W. Benson und E. Winterfeldt

Angew. Chem. 91, **921**...922 (1979)

Thermodynamisch kontrollierte stereoselektive Geissoschizin-Synthese

Präparativ wertvolle asymmetrische Aminosäuresynthesen müssen einfach auszuführen sein, optische Ausbeuten >90% ergeben und ggf. die Wiedergewinnung des chiralen Hilfsagens ermöglichen. Die neue Synthese über *cyclo*-(L-Ala-L-Ala) erfüllt diese Anforderungen.

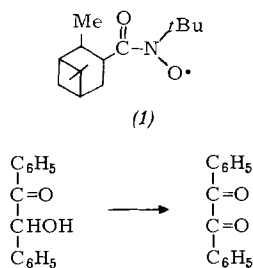


U. Schöllkopf, W. Hartwig und U. Groth

Angew. Chem. 91, **922**...923 (1979)

Enantioselektive Synthese von α -Methyl- α -aminocarbonsäuren durch Alkylierung des Lactimethers von *cyclo*-(L-Ala-L-Ala)

Ein neues Oxidationsmittel mit bemerkenswerten Eigenschaften ist das chirale, gut zugängliche Radikal (1). Bei den Testverbindungen D,L-Benzil und D,L-Benzoin oxidiert es bevorzugt das eine Enantiomer, so daß sich das andere anreichert. Reaktivität und Enantioselektivität von (1) sollten sich durch andere Substituenten noch steigern lassen.

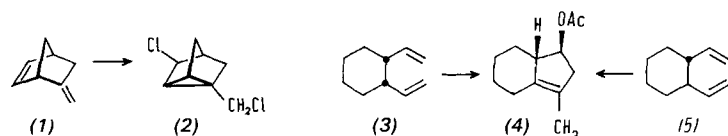


C. Berti und M. J. Perkins

Angew. Chem. 91, **923**...924 (1979)

Enantioselektive Oxidation durch ein chirales Acylaminyloxid

Substituierte Bi- und Polycyclen aus Diolefinen wie (1), (3) und (5) sind mit $PdCl_2$ als Katalysator in Gegenwart von $CuCl_2/HOAc/NaOAc$ erhältlich. Die Ausbeuten der Reaktionen (3)→(4) (77%) und (5)→(4) (40%) deuten an, daß (3) die „richtige“ Stereochemie für den Ringschluß hat.

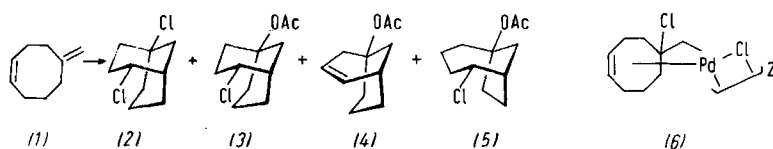


A. Heumann, M. Reglier und B. Waegell

Angew. Chem. 91, **924**...925 (1979)

Cyclische Systeme durch Palladium-katalysierte Oxidation von Diolefinen

Einblick in den Ablauf der Pd-katalysierten Oxidation von Diolefinen ermöglicht die Umsetzung von 5-Methylencycloocten (1) mit PdCl₂/CuCl₂/HOAc/NaOAc zu den Bicyclen (2) bis (5). Das Diolefin (1) bildet mit Pd(PhCN)₂Cl₂ in Benzol den isolierbaren σ-π-Komplex (6), der auf noch ungeklärtem Weg zu (2) bis (5) cyclisiert.

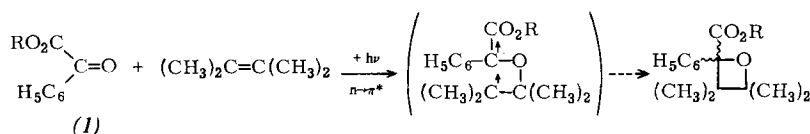


A. Heumann, M. Reglier und B. Waegell

Angew. Chem. 91, **925**...926 (1979)

Mechanistische Aspekte der Palladium-katalysierten Cyclisierung von 5-Methylencycloocten

Asymmetrische Reaktionen, die Produkte mit hoher Enantiomerenreinheit ergeben, sind für die synthetische Chemie von aktuellem Interesse. Ein Beispiel ist die Addition von Phenylglyoxylsäure-(–)-menthylester (1) an Dimethylbuten. Das Produkt besteht aus 76.3% des einen und 23.7% des anderen Diastereomers, d. h. seine Enantiomerenreinheit beträgt 53% (R = (–)-C₁₀H₁₉).

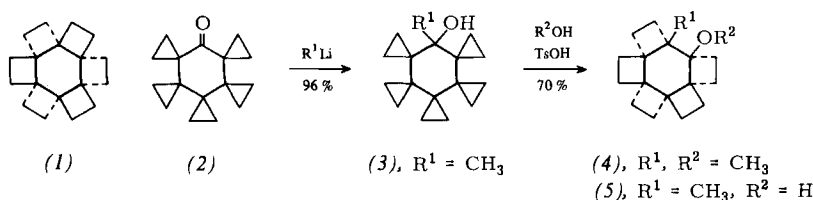


H. Gotthardt und W. Lenz

Angew. Chem. 91, **926**...927 (1979)

Ungewöhnlich hohe asymmetrische Induktion bei der photochemischen Oxetan-Bildung

Coronane vom Typ (1) durch eine Umlagerungskaskade zu erzeugen, scheint nicht unmöglich zu sein: Es gelang, an (3) eine Kaskade von Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen auszulösen, die je nach Bedingungen zu (4) oder (5) führt und über vier Zwischenstufen (GC-Nachweis) verläuft.

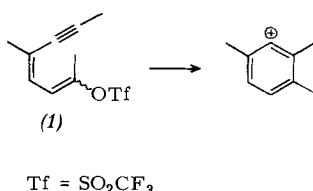


L. Fitjer und D. Wehle

Angew. Chem. 91, **927**...928 (1979)

Multiple Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen an einem Pentaspirohexadecanol

Das erste solvolytisch erzeugte Phenylkation verdankt seine Entstehung einem Kunstgriff: Cyclisierung und Solvolysen von (1) werden in einem Schritt durchgeführt. Phenylverbindungen aller Art ließen sich nicht zu Phenylkationen solvolysieren.

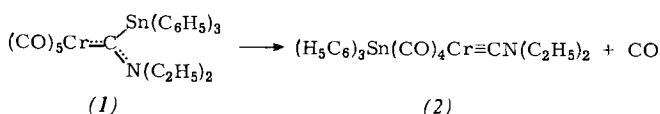


M. Hanack und U. Michel

Angew. Chem. 91, **928**...929 (1979)

Entstehung von Phenylkationen bei der Solvolyse eines Dieninyl-trifluormethansulfonats

Neues Licht auf Umlagerungen von Carbenkomplexen in Carbinkomplexe wirft die spontane Reaktion (1) → (2). Sie ist bei Raumtemperatur quantitativ, verläuft nicht über Ionen und widerlegt die Ansicht, daß das wandernde Heteroatom X in (CO)₅CrC(NEt₂)X ein freies Elektronenpaar haben muß.

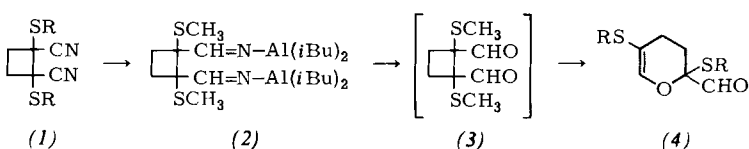


E. O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert und R. B. A. Pardy

Angew. Chem. 91, **929**...930 (1979)

Spontane Umlagerung Carben-/Carbin-Komplex: C,Cr-Wanderung einer Sn(C₆H₅)₃-Gruppe

Studien über die Belastbarkeit von Cyclobutan durch Substituenten führten zu überraschenden Ergebnissen. (1), R = Alkyl, Aryl, entsteht bekanntlich durch spontane Dimerisierung von Acrylnitrilen, während der analoge Aldehyd (3) überhaupt nur durch Bildung des „Diels-Alder-Dimers“ (4), R = CH₃ (via Methylthioacrolein), nachzuweisen ist. (2) wurde nicht isoliert; sein Produkt mit iPrNH₂ zerfällt erst bei 130 °C.

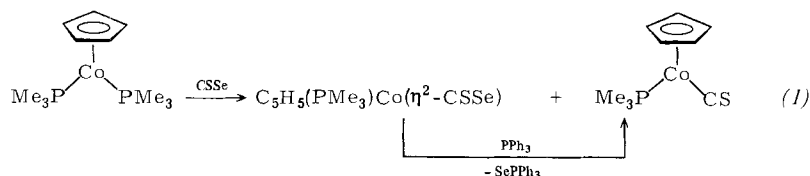


K.-D. Gundermann und P.-J. Hnida

Angew. Chem. 91, **930** (1979)

Einfluß der 1,2-Funktionalisierung mit –C≡N, –CH=NR oder –CH=O auf die Stabilität des Cyclobutansystems

CSSe als CS-Quelle dürfte die Synthese von Thiocarbonyl-Metallkomplexen erleichtern oder in vielen Fällen erst ermöglichen. Erste Beispiele sind (1) und das aus dem entsprechenden Ethylenkomplex erhaltene $C_5H_5(PMe_3)Rh(CS)$.

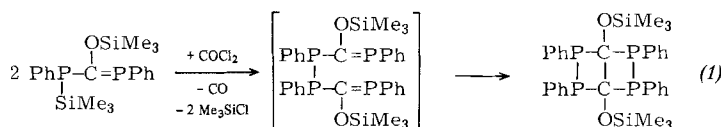


H. Werner und O. Kolb

Angew. Chem. 91, **930**...935 (1979)

Thiocarbonyl-Metallkomplexe aus CSSe

Tetraphosphabicyclohexane waren bisher nicht bekannt. Als erstes Beispiel ist (1), ein Folgeprodukt der Umsetzung von Phosgen mit $PhP(SiMe_3)_2$, durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert worden. Stereobilder machen die starke Verdrillung des Moleküls deutlich.

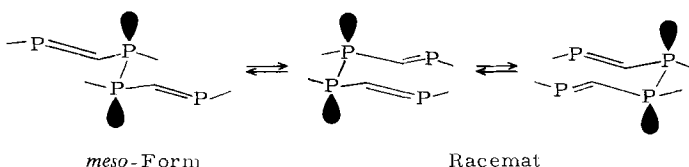


R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner und J. von Seyerl

Angew. Chem. 91, **935**...936 (1979)

Das erste 2,3,5,6-Tetraphosphabicyclo-[2.2.0]hexan

$PhP=CR-PPh-PPh-CR=PPh$, $R=NPh-SiMe_3$, zeigt entartete Cope-Umlagerung und Konfigurationsisomerie. Die deutliche Reaktionsanalogie zwischen diesem Methylene phosphan und entsprechenden Alkenen weist darauf hin, daß hier der $(P=C)$ -Bindung kaum der Ylid-Charakter der Methylene phosphorane zukommt.

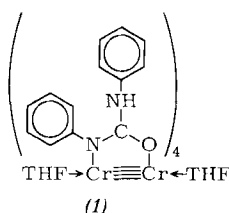


R. Appel, V. Barth, F. Knoll und I. Rupert

Angew. Chem. 91, **936**...937 (1979)

Das erste 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadien, ein Molekül mit fluktuierenden Bindungen (identische Tetraphospha-Cope-Umlagerung) und Konfigurationsisomerie

„Normale“ oder „superkurze“ $CrCr$ -Vierfachbindungen sind in Komplexen gefunden worden. Wovon hängt es ab, ob die Cr -Atome ca. 2.2–2.5 oder <1.9 Å voneinander entfernt sind? Der neue Komplex (1) bestätigt Vermutungen, daß axiale Liganden – hier koordinierte Lösungsmittelmoleküle – die Bindung stark verlängern.

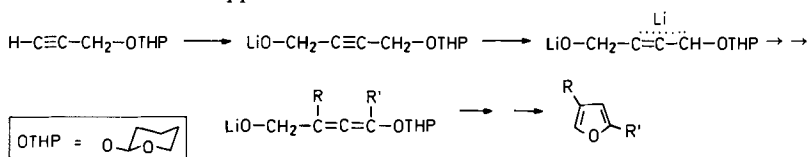


F. A. Cotton, W. H. Ilseley und W. Kaim

Angew. Chem. 91, **937**...938 (1979)

Tetracarbanilanilindodichrom(II): Ein Schlüssel zum Verständnis der $CrCr$ -Vierfachbindung

Ein Eintopfverfahren zur Furan-Synthese macht von der doppelten Lithiierung von Alkynyl-tetrahydropyranylethern Gebrauch. Diese Reaktionen werden durch die Acetal-Gruppe erleichtert.

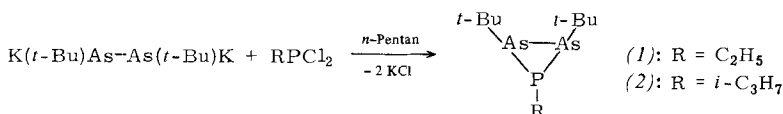


M. Stähle und M. Schlosser

Angew. Chem. 91, **938**...939 (1979)

Metallierte 2-Alkynyl- und 1,2-Alkadienyl-2-tetrahydropyranylether: vielseitige Bausteine für Furan-Synthesen

Die ersten Dreiringe mit Elementen der vierten Periode sind die Phosphadiarsirane (1) und (2), die wie unten skizziert hergestellt wurden. (2) ist bei Raumtemperatur beständig. Beide Verbindungen entstehen als Diastereomere; das Isomer mit *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen ist das stabilere.

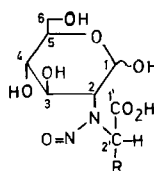


M. Baudler und D. Habermann

Angew. Chem. 91, **939**...940 (1979)

Phosphadiarsirane

Nitrosamine in Lebensmitteln sind als Cance-rogene berüchtigt. Auch Zuckeramino-säuren können mit Nitrit *N*-Nitroso-Derivate bilden, eventuell bei der Verarbeitung bestimmter Lebensmittel oder im Magen. Die ersten Verbindungen dieser Art wurden jetzt syntheti-siert.

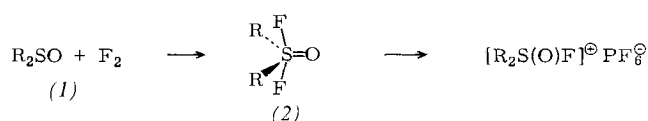


K. Heyns, S. Röper, H. Röper und B. Meyer

Angew. Chem. 91, **940**...941 (1979)

N-Nitroso-zuckeramino-säuren

Fluor als Fluorierungsmittel ermöglicht unter schonenden Bedingungen in flüs-siger Phase erstmals die Umwandlung von Sulfoxiden (1) in die Titelverbin-dungen (2). Bemerkenswert ist u. a. die Bildung eines Oxokations aus (2) mit neuer fluororganischer Peripherie (R = Aryl).

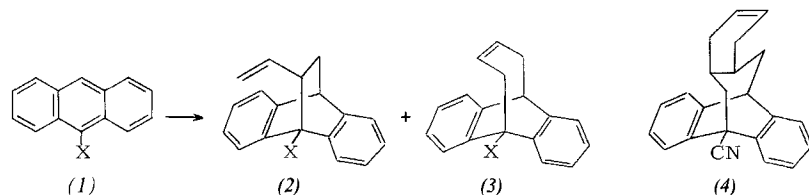


I. Ruppert

Angew. Chem. 91, **941**...943 (1979)

Diarylschwefel(vi)-oxiddifluoride durch Direktfluorierung von Sulfoxiden

Die Steuerung photochemischer Reaktionen durch polare Substituenten ist u. a. für präparative Anwendungen von großem Wert. Beispielsweise ergibt Anthra-cen (1a) mit Butadien das [4 + 2]- (2a) und das [4 + 4]-Addukt (3a) im Verhältnis 20:1. Das Carbonitril (1b) führt dagegen zu (2b), (3b) und (4) (Folgeprodukt eines (3b)-Isomers) im Verhältnis 1:3.2:13.3. Der polare Substituent drängt also die [4 + 2]-Reaktion zurück (a: X = H; b: X = CN).



G. Kaupp und H.-W. Grüter

Angew. Chem. 91, **943**...944 (1979)

Polare [4 + 2]- und [4 + 4]-Photocycloaddi-tionen: Diradikalhybridisierungseffekte

Die Pharmakokinetik des giftigen Thalliums wurde mit der Felddesorptions-Massenspektrometrie direkt aus kleinsten Gewebeproben bestimmt. Bei Mäu-sen wurden nach oraler Gabe von 160 mg/kg Organkonzentrationen im Be-reich von 10^{-4} mol/l gefunden. Während die teratogene Dosis 50% um den Faktor 40 unter der letalen Dosis 50% lag, traten bei $1/1000$ der letalen Dosis noch 12.5% Mißbildungen auf.

C. Achenbach, R. Ziskoven, F. Koehler, U. Bahr und H.-R. Schulten

Angew. Chem. 91, **944**...945 (1979)

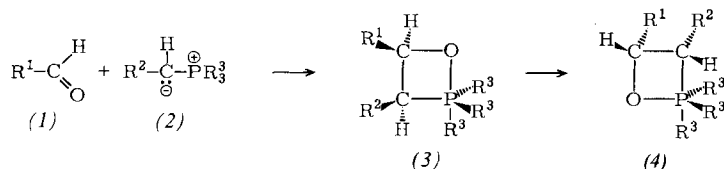
Quantitative Spurenanalyse von Thallium in biologischem Material

Der postulierte Ligandenumordnungsprozeß (3)→(4) bei der Wittig-Reaktion wird durch Struktur und Verhalten des Primäraddukts aus einem cyclischen Phosphorylid und Fluorenol indirekt bewiesen. Dieses Primäraddukt ist zu starr, um sich in (4) umzulagern.

H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme und H. Burzlaff

Angew. Chem. 91, **945**...946 (1979)

Struktur des Primäraddukts aus einem Phosphorylid und Fluorenol



Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der November-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Dezember-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.

Konkordanz (Oktober-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Oktober-Heften der deutschen und englischen Ausgaben der ANGEWANDTEN CHEMIE veröffentlicht wurden. In der linken Spalte ist angegeben, auf welcher Seite ein Beitrag in der deutschen Ausgabe beginnt. Die rechte Spalte nennt die Seite, auf der die englische Fassung in der International Edition der ANGEWANDTEN CHEMIE zu finden ist.

Angew. Chem.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.		Angew. Chem.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
91 (1979)		18 (1979)		91 (1979)		18 (1979)
765	J. C. Wright, D. R. Tallant, F. J. Gustafson, M. V. Johnston, M. P. Miller, D. S. Moore, L. C. Porter und J. R. Akse	738		848	H. Schmidbaur, E. Weiß und B. Zimmer- Gasser	782
781	G. Bianchi, C. De Micheli und R. Gandol- fi	721		850	W. Schmidt und E. Steckhan	801
798	T. Mukaiyama	707		851	W. Schmidt und E. Steckhan	802
813	F. Vögtle und E. Weber	753		852	H. Jäger, J. Lütolf und M. W. Meyer	786
837	H. Schnutenhaus und H. H. Brintzinger	777		852	H.-J. Schmidt und H. J. Schäfer	787
838	P. Kammerer, G. Wörner und G. Müller	778		852	N. Suzuki	787
840	J. Mulzer und G. Brüntrup	793		855	W. Adam, O. De Lucchi, H. Quast, R. Recktenwald und F. Yan	788
841	H. Eckert und A. Schier	794		856	A. R. Katritzky, H. Beltrami, J. G. Keay, D. N. Rogers, M. P. Sammes, C. W. F. Leung und Cheuk Man Lee	792
842	E. Cesarotti, R. Ugo und H. B. Kagan	779		857	E. Piers und H.-U. Reißig	791
843	W. Francke, A. R. Levinson, T.-L. Jen und H. Z. Levinson	796		858	M. Sališová und H. Alper	792
844	D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen und K. Hiltbrunner	784		858	A. Kleemann, B. Lehmann und J. Martens	797
845	H. Siegel, K. Hiltbrunner und S. Seebach	785		859	P. Braunstein, D. Matt, O. Bars und D. Grandjean	797
846	H. W. Roesky, C. Graf, M. N. S. Rao, B. Krebs und G. Henkel	780		860	E. Vilsmaier und W. Tröger	798
847	H. Schmidbaur und E. Weiß	781		861	E. Vilsmaier und C. M. Klein	800
				863	G. Märkl und P. Hofmeister	789

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schäfer, K. H. Büchel, K. Decker, B. Frank, J.-M. Lehn,
H. Malissa, H. Pommer, L. Riekert, H. Schmidbaur, J. The-
sing, E. Vogel, K. Weissmerl

Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 1 40 36 Telex 465 516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 140 31 Telex 465 516 vchwh d

Adressenänderungen, Reklamationen: Bitte der Stelle mitteilen, die
die Zeitschrift zustellt: dem örtlichen Zeitungsamt, der Sortiments-
buchhandlung oder dem Verlag.

Abbestellungen: Bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des
Kalenderjahres.

Anzeigen: Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste 21 vom
1. 10. 1979.



Erscheinungsweise: Monatlich.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung
von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl
vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Bezugspreis: Bezug durch den Verlag jährlich DM 286.— zuzüglich
Versandgebühren. Einzelheft DM 28.—. In diesen Preisen sind 6,5%
Mehrwertsteuer enthalten.

Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher
Chemiker (GDCh) werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle mit-
geteilt. *Geschäftsstelle der GDCh:* Postfach 900440, D-6000 Frank-
furt. Telephon (0611) 791 71. Telex 412 526 gmelin d für gdch. Post-
scheckkonto: 143671-600 Frankfurt.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder un-
mittelbar an den Verlag.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Post-
zeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem
Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sorti-
mentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des
Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

For USA and Canada: Published monthly by Verlag Chemie,
GmbH, Weinheim, West Germany. For subscribers in the USA
and Canada: \$ 155.00 including postage. Second-class postage
paid at Jamaica, N.Y.—Printed in West Germany.—Air-
freighted and mailed in the United States by Publications Expe-
diting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N.Y. 11003. Subscri-
bers in North America should place their order through Verlag
Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 N.W.
Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441